

PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen

PCT/ SE 00 / 0 1 4 3 5

10 3 0730

REC'D 08 SEP 2000

WIPO

PCT

5200/1435
**Intyg
Certificate**

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.

(71) Sökande *Kvaerner Pulping AB, Karlstad SE*
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer *9902586-8*
Patent application number

(86) Ingivningsdatum *1999-07-06*
Date of filing

Stockholm, 2000-08-24

*För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office*

Asa Dahlberg
Asa Dahlberg

*Avgift
Fee*

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**PATENT- OCH
REGISTRERINGSVERKET
SWEDEN**

Postadress/Adress
Box 5055
S-102 42 STOCKHOLM

Telefon/Phone
+46 8 782 25 00
Vx 08-782 25 00

Telex
17978
PATOREG S

Telefax
+46 8 666 02 86
08-666 02 86

System och förfarande för syrgasdelignifiering av massa av lignocellulosahaltigt material.

Föreliggande uppfinning avser ett system samt ett förfarande för syrgasdelignifiering i

5 enlighet med ingressen till patentkravet 1 respektive 6.

Teknikens standpunkt

Ett flertal olika förfaranden för syrgasdelignifiering är kända.

Genom US,A,4.259.150 visas ett system med flerstegs syrgasblekning där man i varje
10 steg först blandar upp massan till lägre konsistens med O₂, vatten samt NaOH, följt av
en förtjockning tillbaka till den konsistens-nivå som massan hade till det aktuella steget.
Syftet är att få en ekonomisk klorfri blekning med högt utbyte. Samtidigt kan kappatalet
genom upprepade steg sänkas från 70 ner till 15, eller till och med under 15.

15 Genom SE,C,467.582 visas ett förbättrat system för syrgasblekning av massa av medel-
konsistens. Genom en optimerad temperaturkontroll sker en syrgasblekning i en första
delignifieringszon med låg temperatur följt av en andra delignifieringszon med 20-40
graders högre temperatur. Syftet var att erhålla ett förbättrat utbyte och en förbättrad
viskositet under bibehållen uppehållstid vid industriell tillämpning.

20

Utöver SE,C,467.582 har även andra varianter på syrgasdelignifiering i två steg paten-
terats.

I SE,C,505.147 visas ett förfarande där massan i det första steget skall ha hög massa-
koncentration i området 25-40%, och i det andra steget 8-16%, samtidigt som tempera-
25 turen i det andra steget skall vara högre eller lika med temperaturen i det första steget, i
linje med den temperaturskillnad som anvisas i SE,C,467.582. Fördelarna med lösning-
en enligt SE,C,505.147 anges vara möjligheter att blanda in mer syrgas i det första hög-
konsistensteget utan risk för kanalbildning, men där samtidigt icke utnyttjade syrgas-
mängder kan blödas av efter första steget för vidare inmixning i en andra mixer före det
30 andra steget.

- I SE,C,505.141 visas ytterligare ett förfarande, vilket är ett försök att kringgå SE,C,467.582, då det patentsökta anges vara att temperaturskillnaden mellan stegen ej överstiger 20 grader, dvs den undre lämpliga temperaturskillnaden patenterad i SE,C,467.582, men att temperaturskillnad ändå skall förefinnas. Därutöver anges att
- 5 a) trycket skall vara högre i det första steget och b) att uppehållstiden är kort i första steget, i storleksordningen 10-30 minuter, samt c) uppehållstid i det andra steget längre, i storleksordningen 45-180 minuter.
-

- Genom ett föredrag benämnt "*Two stage MC-oxygen delignification process and operating experience*" på 1992 *Pan-Pacific Pulp & Paper Technology Conference* ('99 PAN-PAC PPTC), Sept. 8-10, Sheraton Grande Tokyo Bay Hotel & Towers, hållet av Shinichiro Kondo från Technical Div. Technical Dept. OJI PAPER CO. Ltd, visas en lyckosam installation utförd 1986 med tvåstegs syrgasdelignifiering i en anläggning i Tomakomai.
- 15 I denna OJI PAPER-anläggning i Tomakomai matades massan med ett tryck på 10 bar till en första syrgasmixer(+ ånga) följt av efterbehandling i en "pre retention tube" (förreaktor) med 10 minuters uppehållstid där massatrycket reduceras till en nivå runt 8-6 bar p.g.a rörförluster etc. Därefter matades massan till en andra syrgasmixer följt av
- 20 efterbehandling i en reaktor vid trycket 5-2 bar samt uppehållstid 60 minuter. Här angavs att man helst hade velat ha en "preretention tube" som skulle gett en uppehållstid om 20 minuter, men att det inte kunnat utföras på grund av utrymmesbrist. OJI PAPER angav att de genom denna installation lyckats med ökad kappareduktion till minskad kemikaliekostnad samt förbättrad massaviskositet.
- 25 Huvuddelen av den kända tekniken har således varit inriktad på ett högre tryck i den första reaktorn på en nivå runt 6(8)-10 bar. I vissa extrema applikationer har till och med ett tryck i den första reaktor på upp till 20 bar diskuterats. Detta medför att de reaktor-utrymmen som erfordras för den första delignifieringszonen måste tillverkas för att klara av dessa höga trycknivåer med åtföljande behov av kraftig godstjocklek
- 30 och/eller goda materialkvaliteter, vilket medför en dyr installation.

I massasuspensioner vid industriella framställningsprocesser finns det stora mängder med lätt oxiderbara beståndsdelar/strukturer vilka reagerar redan vid modesta processbetingelser. Det är därför fördelaktigt att man i ett första steg satsar syrgas i sådana mängder att denna relativt lättoxiderade del av massan tillåtes oxidera/reagera först.

- 5 Stora problem uppstår om man försöker kompensera detta genom översatsning av syrgas, då kanaliseringsproblematiken (såsom anges i den nämnda SE,C,505.147) är överhängande.

Ändamålet med uppfinningen

- 10 Ett ändamål med uppfinningen är att undvika nackdelarna med den kända tekniken samt att erhålla en syrgasdelignifiering med ökad selektivitet.

Uppfinningen medger en optimal praktisk tillämpning av teorierna om en första snabb fas och en andra långsammare fas under syrgasdelignifieringsprocessen, där de optimala reaktionsbetingelserna är skiljaktliga mellan faserna.

- 15 Vid de konventionellt tillämpade höga hydroxidjonkoncentrationerna och höga syrgaspartialtrycken i det första steget attackeras kolhydraterna mer än nödvändigt vilket försämrar massakvaliteten.

Ett lägre syrgaspartialtryck, och företrädesvis även lägre temperatur, i det första steget än i det andra steget minskar reaktionshastigheten för nedbrytning av kolhydrater mer
20 än det minskar reaktionshastigheten för delignifieringen, vilket leder till ökad total selektivitet på massan efter de två stegen.

Ytterligare ett ändamål är att medge en enklare och billigare processinstallation, där åtminstone ett tryckkärl i en första delignifieringszon kan tillverkas med klenare gods
25 och/eller med lägre materialkvalitet anpassat för en lägre tryckklass.

Ännu ett ändamål är att optimera mixningsprocessen i respektive position så att endast den mängd syrgas tillsättes, vilken åtgår i den efterföljande delignifieringszonen.

- Härigenom kan man undvara blödningssystem för överskjutande mängder av syrgas
30 samtidigt som man kan reducera den totala åtgången av syrgas, vilket reducerar driftkostnaderna för operatören av fiberlinjen och sålunda kortar ner pay-off tiden.

Ännu ett ändamål är att i ett syrgasdelignifieringssystem med viss sammanlagd volym av det första och andra steget, höja en så kallad H-faktor, genom att det första steget körs en kort tid vid låg temperatur och det andra steget vid en längre tid vid högre temperatur. Vid exempelvis ombyggnationer av befintliga enkärns syrgasdelignifieringssteg så kan en enkel ombyggnad med en liten förreaktor och modest höjning av reaktions-temperaturen i den befintliga reaktorn höja H-faktorn och samtidigt förbättrar selektiviteten över syrgasstegen.

10 Uppfinningen beskrivs närmare med hänvisning till figurer enligt följande figurförteckning.

Figurförteckning

Figur 1; visar ett system för syrgasdelignifiering i två steg enligt uppfinningen; OCH
15 Figur 2; visar schematiskt syrgasdelignifieringens kinetik samt vilka fördelar som erhålles relativt känd teknik vad avser kappatalsreduktion samt höjd H-faktor.

Beskrivning av utföringsexempel

I figur 1 visas en uppfinningsenlig installation av ett system i en befintlig anläggning
20 där syrgasdelignifieringsprocessen krävde en uppgradering.

En befintlig första MC-pump 1 (MC=Medium Consistency, typiskt 8-18% massakonsistens) är ansluten till ett fallrör 2 för vidare befodran till en befintlig första MC-mixer 3.

I den första MC-mixern 3 sker en inblanding av syrgas, varefter i det befintliga system-
25 et massan matades till en syrgasreaktor 10.

Kombinationen av en första MC-pump 1 tätt följt av en MC-mixer 3 kan benämnas "perfect pair". Detta då pumpen primärt ger en viss trycksättning av massflödet vilket underlättar en finfördelad tillförsel av syrgasen i den direkt därefter följande MC-mixern.

30

I enlighet med uppfinningen erhålles en uppgradering av syrgasdelignifiering genom att

införa en andra MC-pump 4 samt en omedelbart därefter verkande andra MC-mixer 5, således en andra "perfect-pair"-kombination.

Systemet sammanbygges så att sammankopplingsröret 6 bildar en första delignifieringszon mellan den första MC-mixerns utlopp samt den andra MC-pumpens inlopp

- 5 vilken zon medför en uppehållstid R_T om 2-20 minuter, företrädesvis 2-10 minuter och än mer fördelaktigt 3-6 minuter.

- Den andra MC-pumpen 4 regleras så att det resulterande trycket i uppehållsledningen 6 företrädesvis ligger i intervallet 0-6 bar, företrädesvis 0-4 bar. Företrädesvis regleras den andra pumpen 4 genom en varvtalsreglering av ett reglersystem PC i beroende av i den
- 10 första delignifieringszonen 6 rådande och detekterade trycket.

Temperaturen i den första delignifieringszonen kan hållas låg, företrädesvis på den nivå som systemet medger utan tillsättning av ånga, dock företrädesvis en ingående temperatur på massan till den första delignifieringszonen runt 85 °C, +/- 10 °C.

- 15 Efter den första delignifieringszonen ansluter den andra MC-pumpen 4 samt den andra MC-mixern 5. Denna andra "perfect pair"-kombination regleras så att det resulterande trycket i syrgasreaktorn 10, vilken bildar en andra delignifieringszon, når en nivå om minst 3 bars övertryck i toppen på reaktorn. Trycket i den andra mixern skall vara minst 4 bar högre relativt trycket i den första mixern, alternativt att tryckhöjningen i den andra
- 20 pumpen når 4 bar. Vid praktisk tillämpning i konventionella syrgassteg erhåller ett initialtryck inom intervallet 8-10 bar, motsvarande trycket vid reaktorns inlopp.

- Temperaturen kan lämpligen ökas på massan i den andra delignifieringszonen genom att tillföra ånga i den andra mixern. Ångtillförseln regleras lämpligen med ett
- 25 reglersystem TC innefattande en reglerventil V på ledningen 7 för ångtillförseln samt en återkopplande temperaturmätning på den från mixern utgående massan. Temperaturen höjs lämpligen till en nivå om 100 °C +/- 10 °C, dock företrädesvis minst 5 °C högre än temperaturen i den första delignifieringszonen.

- 30 Volymen på den andra delignifieringszonen, dvs andra reaktorn, utformas lämpligen så att den är åtminstone 10 gånger större än volymen i den första delignifieringszonen, dvs

minst 20-200 minuter, företrädesvis 20-100 minuter och än mer fördelaktigt i området 50-90 minuter.

- I figur 2 visas schematiskt syrgasdelignifieringens kinetik samt vilka fördelar som erhålles relativt känd teknik vad avser principerna för kappatalsreduktion.

5 Med kurva P1 redovisas ett principiellt reaktionsförlopp under delignifieringens initialfas. Denna del av delignifieringen går relativt snabbt och har väsentligen fullbordats typiskt efter drygt 20 minuter.

- Efter en kortare tid, typiskt bara 5-10 minuter, tar dock delignifieringens slutfas P2 över och börjar dominera vad avser den på massan resulterande delignifieringen.

Vid strecket A visas en typisk indelning av delignifieringen i två steg enligt känd teknik, med steg 1 till vänster om stecket A samt steg 2 till höger om strecket A. Härav framgår att i steg 1 sker egentligen två olika dominerande processer, dels delignifieringens initialfas men även dess slutfas. Av detta kan man dra slutsatsen att det blir omöjligt att optimera processbetingelserna i steg 1 för båda dessa delignifieringsfaser.

- 15 Vid strecket B visas istället en indelning av delignifieringen i två steg i enlighet med uppfinningen, där steg 1 till vänster om strecket B samt steg 2 till höger om strecket B. Härigenom kan man optimera respektive steg för den i steget dominerande processen. Kurvan H_A visar typiskt den temperaturintegral m.a.p tid (H-faktor) som erhålles vid tillämpning av en delignifieringsprocess i två steg enligt känd teknik motsvarande strecket A.

Som framgår av figuren kan man erhålla en relativt sett högre H-faktor med den uppfinningsenliga stegindelningen jämfört med den i dagens installationer typiska. Detta kan göras utan avkall på krav på hög selektivitet över syrgasdelignifieringssystemet.

- 25 Uppfinningen öppnar även vägar för att med en liten investering uppgradera ett befintligt relativt sett lågselektivt 1-stegsförfarande till ett 2-stegssystem med bättre selektivitet, detta utan att behöva bygga en eller t.o.m. två nya stora reaktorer. Enligt uppfinningen klaras initialfasen av syrgasdelignifieringen av i förreaktor varefter temperaturen om så behövs t.o.m. kan höjas i den vid ombyggnad befintliga reaktor och en förhöjd H-faktor på detta vis kan kombineras med förhöjd selektivitet.

30

Uppfinningen kan modifieras på ett flertal sätt inom ramen för uppfinningstanken.

Exempelvis så kan den första delignifieringszonen bestå av en vertikal "preretention tube", men där trycket i någon del av denna "preretention tube", även i dess botten, är minst 4 bar lägre än trycket i den andra delignifieringszonen initialdel.

- 5 Ytterligare delignifieringszoner eller mellanliggande tvättning/lakning eller extraktion av massan kan införas mellan den uppfinningsenliga första och andra delignifieringszonen. Exempelvis kan en tredje "perfect pair"-kombination, dvs pump med efterföljande mixer, anordnas mellan zonerna. Det väsentliga är att den första delignifieringszonen ges ett lägre tryck, kort uppehållstid samt måttlig temperatur, och där den avslutande
- 10 sista delignifieringszonen ges ett högre tryck (minst 4 bar högre tryck än första zonen), längre uppehållstid (minst 10 gånger längre tid än första zonen) samt förhöjd temperatur (företrädesvis minst 5 grader högre temperatur än den första zonen).
- Eventuellt skulle en första mixer eller en mellanliggande mixer i en tredje "perfect pair"-kombination kunna satsas med åtminstone till del av syrgas som blåses av från
- 15 reaktorn 10. De ekonomiska förutsättningarna för en sådan återvinning av syrgas är dåliga, då kostnaden för syrgas är relativt låg.

- För att säkerställa optimala processbetingelser så kan endera, företrädesvis den andra eller båda av MC-pumparna vara varvtalsreglerade i beroende av trycket i den första
- 20 delignifieringszonen.

Uppfinningen kan även modifieras med ett antal olika tillkommande tillsättningar av kemikalier valda och anpassade till den specifika fiberlinjen och aktuell massakvalitet, såsom

- 25 -skyddsmedel för cellulosa, exempelvis $MgSO_4$, eller andra alkaliska jordartsmetall-joner eller föreningar därav;
- komplexbildartillsatser före syrgastillsättning med en eventuell åtföljande avskiljning av utfällda metaller;
- klordioxid;
- 30 -väteperoxid eller organiska eller oorganiska persyror eller salter därav;
- radikalfångare, såsom alkoholer, ketoner, aldehyder eller organiska syror, samt

-koldioxid eller andra tillsatser.

Eventuellt skulle även en avluftning av avgaser(restgaser) kunna ske i omedelbar anslutning till den andra pumpen, företrädesvis genom att pumpen är försedd med intern avluftning, företrädesvis en pump benämnd "degassing pump".

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

PATENTKRAV

1. System för syrgasdelignifiering av massa av lignocellulosahaltigt material, företrädesvis vid medelkoncentration på massan, vilken syrgasdelignifiering sker i åtminstone två steg och där systemet innefattar;
5
~~-en första pump (1) anordnad att pumpa massan till en första mixer (3) vilken första mixer är anordnad i nära anslutning till den första pumpen,~~
~~-en första delignifieringszon (6) anordnad att mottaga massa från den första mixern~~
~~-en andra pump (4) anordnad att mottaga massa efter det att massan uppehållit sig i~~
10 ~~den första delignifieringszonen,~~
~~-en andra mixer (5) anordnad i nära anslutning till den andra pumpen,~~
~~-en andra delignifieringszon (10) anordnad att mottaga massan från den andra mixern, k ä n n e t e c k n a t a v a t t~~
~~-den första delignifieringszonen (6) har en volym som medför en uppehållstid om 2-~~
15 ~~20 minuter, företrädesvis 2-10 minuter och än mer fördelaktigt 3-6 minuter för massan i den första delignifieringszonen,~~
~~-att systemet är så avpassat på så sätt att trycket i den första delignifieringszonen uppgår till 0-6 bar, företrädesvis 0-4 bar, och~~
~~-att den andra pumpen (4) har en pumpeffekt så att trycket i den andra delignifieringszonen, når en nivå om minst 3 bars övertryck i toppen på i den andra delignifieringszonen.~~
20

2. System för syrgasdelignifiering enligt krav 1 k ä n n e t e c k n a t a v a t t
den andra delignifieringszonen (6) har en volym som är minst 10 gånger större än
25 volymen i den första delignifieringszonen, dvs minst 20-200 minuter, företrädesvis 20-100 minuter och än mer fördelaktigt i området 50-90 minuter.

3. System för syrgasdelignifiering enligt krav 2 k ä n n e t e c k n a t a v a t t
temperaturhöjande medel (5,V,TC) för massan finns anordnade i anslutning till den
30 andra delignifieringszonen (10) för att höja temperaturen i den andra delignifieringszonen reativt den första delignifieringszonen.

4. System för syrgasdelignifiering enligt krav 3 k ä n n e t e c k n a t av att det temperaturhöjande medlet för massan innefattar en tillförselledning för ånga ansluten till den andra mixern (5).

5

- ~~5. System för syrgasdelignifiering enligt krav 4 k ä n n e t e c k n a t av att systemet innefattar ett reglersystem (PC) för reglering varvtalet på den andra pumpen beroende av trycket i den första delignifieringszonen (6).~~

- 10 6. Förfarande för syrgasdelignifiering av massa av lignocellulosahaltigt material, företrädesvis vid medelkoncentration på massan, i åtminstone två steg

k ä n n e t e c k n a t av att syrgasdelignifiering sker i ett första steg där massan behandlas under en tid motsvarande 2-20 minuter under måttligt övertryck inom intervallet 0-6 bar samt måttlig temperatur i området $85^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$,

- 15 och i ett avslutande steg behandlas under en relativt första steget längre tid, i storleksordningen 10 gånger längre tid än första steget, samt dels högre tryck minst 4 bar högre men även högre temperatur, företrädesvis i området $100^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, dock företrädesvis minst 5°C högre än temperaturen i det första steget

- 20 7. Förfarande för syrgasdelignifiering enligt krav 6 k ä n n e t e c k n a t av att syrgasdelignifiering sker i ett första steg där massan behandlas under en kortare tid motsvarande 2-20 minuter, företrädesvis 2-10 minuter och än mer fördelaktigt 3-6 minuter.

- 25 8. Förfarande för syrgasdelignifiering enligt krav 6 eller 7 k ä n n e t e c k n a t av att syrgasdelignifiering sker i ett första steg där massan behandlas under måttligt övertryck inom intervallet 0-6 bar företrädesvis 0-4 bar

- 30 9. Förfarande för syrgasdelignifiering enligt krav 6, 7 eller 8 k ä n n e t e c k n a t av att syrgasdelignifieringen i det avslutande steget sker vid ett initialtryck inom intervallet 8-10 bar, motsvarande trycket vid reaktorns inlopp.

10. Förfarande för syrgasdelignifiering enligt något av kraven 6-9 k ä n n e t e c k n a t
av att syrgasdelignifieringen i det avslutande steget sker under en tid i intervallet
20-200 minuter, företrädesvis 20-100 minuter och än mer fördelaktigt i intervallet
5 50-90 minuter.
-

9
8
7
6
5
4
3
2
1

SAMMANDRAG

Uppfinningen avser ett system samt förfarande för syrgasdelignifiering av massa av lignocellulosahaltigt material, företrädesvis vid medelkoncentration på massan, i

5 åtminstone två steg.

Uppfinningen utmärkes av att syrgasdelignifiering sker i ett första steg med kort uppehållstid ca 3-6 minuter, låg temperatur ca 85 °C samt lågt tryck ca 0-4 bar, följt av ett avslutande steg med längre uppehållstid ca 50-90 minuter vid högre temperatur ca 100 °C samt högre tryck ca 8-10 bar.

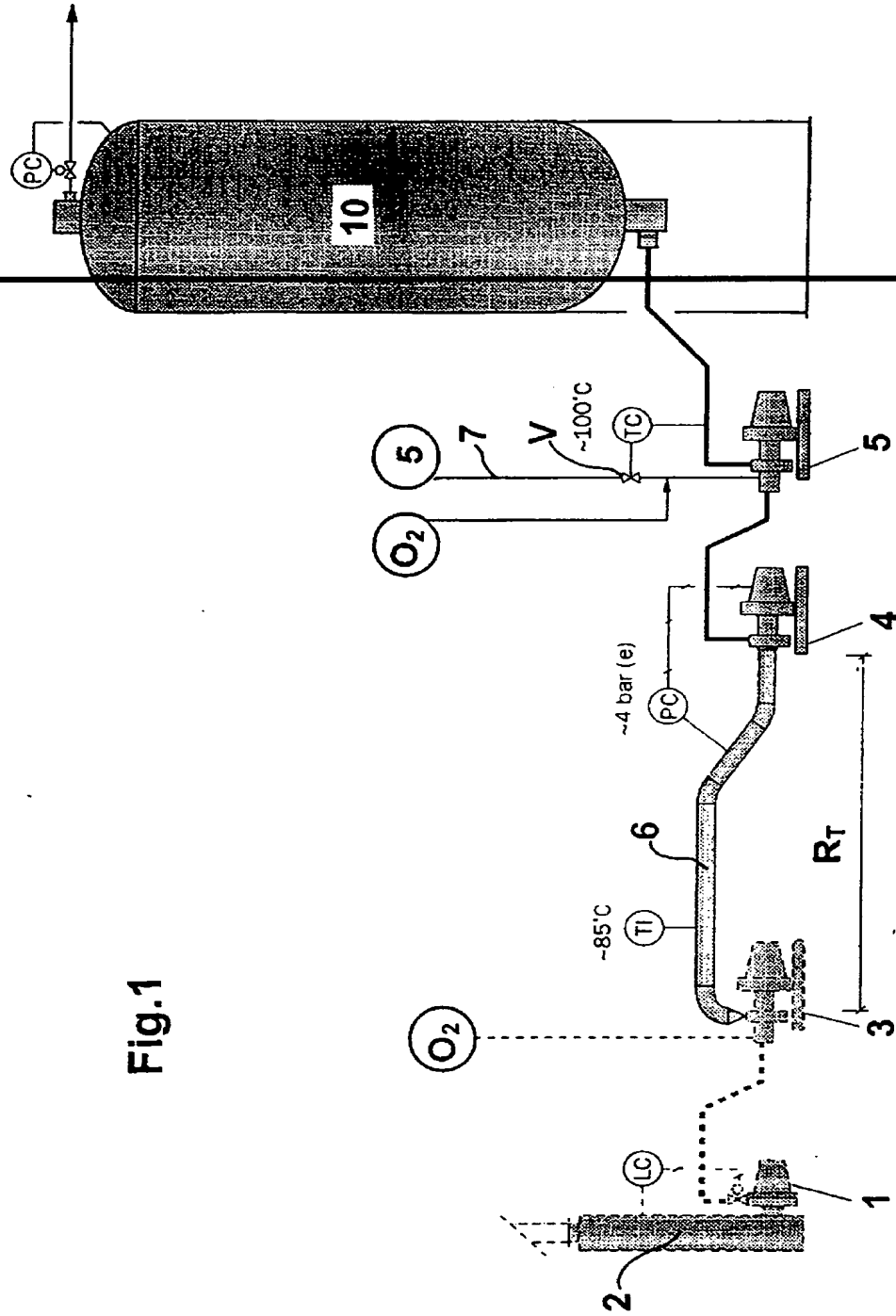
10 Härigenom kan man i en industriell process utnyttja syrgasdelignifieringens kinetik på ett optimalt sätt för erhållande av en selektiv syrgasdelignifiering, till låg installationskostnad och låg driftskostnad.

15

(Fig.1)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000
1001
1002
1003
1004
1005
1006
1007
1008
1009
1010
1011
1012
1013
1014
1015
1016
1017
1018
1019
1020
1021
1022
1023
1024
1025
1026
1027
1028
1029
1030
1031
1032
1033
1034
1035
1036
1037
1038
1039
1040
1041
1042
1043
1044
1045
1046
1047
1048
1049
1050
1051
1052
1053
1054
1055
1056
1057
1058
1059
1060
1061
1062
1063
1064
1065
1066
1067
1068
1069
1070
1071
1072
1073
1074
1075
1076
1077
1078
1079
1080
1081
1082
1083
1084
1085
1086
1087
1088
1089
1090
1091
1092
1093
1094
1095
1096
1097
1098
1099
1100
1101
1102
1103
1104
1105
1106
1107
1108
1109
1110
1111
1112
1113
1114
1115
1116
1117
1118
1119
1120
1121
1122
1123
1124
1125
1126
1127
1128
1129
1130
1131
1132
1133
1134
1135
1136
1137
1138
1139
1140
1141
1142
1143
1144
1145
1146
1147
1148
1149
1150
1151
1152
1153
1154
1155
1156
1157
1158
1159
1160
1161
1162
1163
1164
1165
1166
1167
1168
1169
1170
1171
1172
1173
1174
1175
1176
1177
1178
1179
1180
1181
1182
1183
1184
1185
1186
1187
1188
1189
1190
1191
1192
1193
1194
1195
1196
1197
1198
1199
1200
1201
1202
1203
1204
1205
1206
1207
1208
1209
1210
1211
1212
1213
1214
1215
1216
1217
1218
1219
1220
1221
1222
1223
1224
1225
1226
1227
1228
1229
1230
1231
1232
1233
1234
1235
1236
1237
1238
1239
1240
1241
1242
1243
1244
1245
1246
1247
1248
1249
1250
1251
1252
1253
1254
1255
1256
1257
1258
1259
1260
1261
1262
1263
1264
1265
1266
1267
1268
1269
1270
1271
1272
1273
1274
1275
1276
1277
1278
1279
1280
1281
1282
1283
1284
1285
1286
1287
1288
1289
1290
1291
1292
1293
1294
1295
1296
1297
1298
1299
1300
1301
1302
1303
1304
1305
1306
1307
1308
1309
1310
1311
1312
1313
1314
1315
1316
1317
1318
1319
1320
1321
1322
1323
1324
1325
1326
1327
1328
1329
1330
1331
1332
1333
1334
1335
1336
1337
1338
1339
1340
1341
1342
1343
1344
1345
1346
1347
1348
1349
1350
1351
1352
1353
1354
1355
1356
1357
1358
1359
1360
1361
1362
1363
1364
1365
1366
1367
1368
1369
1370
1371
1372
1373
1374
1375
1376
1377
1378
1379
1380
1381
1382
1383
1384
1385
1386
1387
1388
1389
1390
1391
1392
1393
1394
1395
1396
1397
1398
1399
1400
1401
1402
1403
1404
1405
1406
1407
1408
1409
1410
1411
1412
1413
1414
1415
1416
1417
1418
1419
1420
1421
1422
1423
1424
1425
1426
1427
1428
1429
1430
1431
1432
1433
1434
1435
1436
1437
1438
1439
1440
1441
1442
1443
1444
1445
1446
1447
1448
1449
1450
1451
1452
1453
1454
1455
1456
1457
1458
1459
1460
1461
1462
1463
1464
1465
1466
1467
1468
1469
1470
1471
1472
1473
1474
1475
1476
1477
1478
1479
1480
1481
1482
1483
1484
1485
1486
1487
1488
1489
1490
1491
1492
1493
1494
1495
1496
1497
1498
1499
1500
1501
1502
1503
1504
1505
1506
1507
1508
1509
1510
1511
1512
1513
1514
1515
1516
1517
1518
1519
1520
1521
1522
1523
1524
1525
1526
1527
1528
1529
1530
1531
1532
1533
1534
1535
1536
1537
1538
1539
1540
1541
1542
1543
1544
1545
1546
1547
1548
1549
1550
1551
1552
1553
1554
1555
1556
1557
1558
1559
1560
1561
1562
1563
1564
1565
1566
1567
1568
1569
1570
1571
1572
1573
1574
1575
1576
1577
1578
1579
1580
1581
1582
1583
1584
1585
1586
1587
1588
1589
1590
1591
1592
1593
1594
1595
1596
1597
1598
1599
1600
1601
1602
1603
1604
1605
1606
1607
1608
1609
1610
1611
1612
1613
1614
1615
1616
1617
1618
1619
1620
1621
1622
1623
1624
1625
1626
1627
1628
1629
1630
1631
1632
1633
1634
1635
1636
1637
1638
1639
1640
1641
1642
1643
1644
1645
1646
1647
1648
1649
1650
1651
1652
1653
1654
1655
1656
1657
1658
1659
1660
1661
1662
1663
1664
1665
1666
1667
1668
1669
1670
1671
1672
1673
1674
1675
1676
1677
1678
1679
1680
1681
1682
1683
1684
1685
1686
1687
1688
1689
1690
1691
1692
1693
1694
1695
1696
1697
1698
1699
1700
1701
1702
1703
1704
1705
1706
1707
1708
1709
1710
1711
1712
1713
1714
1715
1716
1717
1718
1719
1720
1721
1722
1723
1724
1725
1726
1727
1728
1729
1730
1731
1732
1733
1734
1735
1736
1737
1738
1739
1740
1741
1742
1743
1744
1745
1746
1747
1748
1749
1750
1751
1752
1753
1754
1755
1756
1757
1758
1759
1760
1761
1762
1763
1764
1765
1766
1767
1768
1769
1770
1771
1772
1773
1774
1775
1776
1777
1778
1779
1780
1781
1782
1783
1784
1785
1786
1787
1788
1789
1790
1791
1792
1793
1794
1795
1796
1797
1798
1799
1800
1801
1802
1803
1804
1805
1806
1807
1808
1809
1810
1811
1812
1813
1814
1815
1816
1817
1818
1819
1820
1821
1822
1823
1824
1825
1826
1827
1828
1829
1830
1831
1832
1833
1834
1835
1836
1837
1838
1839
1840
1841
1842
1843
1844
1845
1846
1847
1848
1849
1850
1851
1852
1853
1854
1855
1856
1857
1858
1859
1860
1861
1862
1863
1864
1865
1866
1867
1868
1869
1870
1871
1872
1873
1874
1875
1876
1877
1878
1879
1880
1881
1882
1883
1884
1885
1886
1887
1888
1889
1890
1891
1892
1893
1894
1895
1896
1897
1898
1899
1900
1901
1902
1903
1904
1905
1906
1907
1908
1909
1910
1911
1912
1913
1914
1915
1916
1917
1918
1919
1920
1921
1922
1923
1924
1925
1926
1927
1928
1929
1930
1931
1932
1933
1934
1935
1936
1937
1938
1939
1940
1941
1942
1943
1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025
2026
2027
2028
2029
2030
2031
2032
2033
2034
2035
2036
2037
2038
2039
2040
2041
2042
2043
2044
2045
2046
2047
2048
2049
2050
2051
2052
2053
2054
2055
2056
2057
2058
2059
2060
2061
2062
2063
2064
2065
2066
2067
2068
2069
2070
2071
2072
2073
2074
2075
2076
2077
2078
2079
2080
2081
2082
2083
2084
2085
2086
2087
2088
2089
2090
2091
2092
2093
2094
2095
2096
2097
2098
2099
2100
2101
2102
2103
2104
2105
2106
2107
2108
2109
2110
2111
2112
2113
2114
2115
2116
2117
2118
2119
2120
2121
2122
2123
2124
2125
2126
2127
2128
2129
2130
2131
2132
2133
2134
2135
2136
2137
2138
2139
2140
2141
2142
2143
2144
2145
2146
2147
2148
2149
2150
2151
2152
2153
21

Fig.1



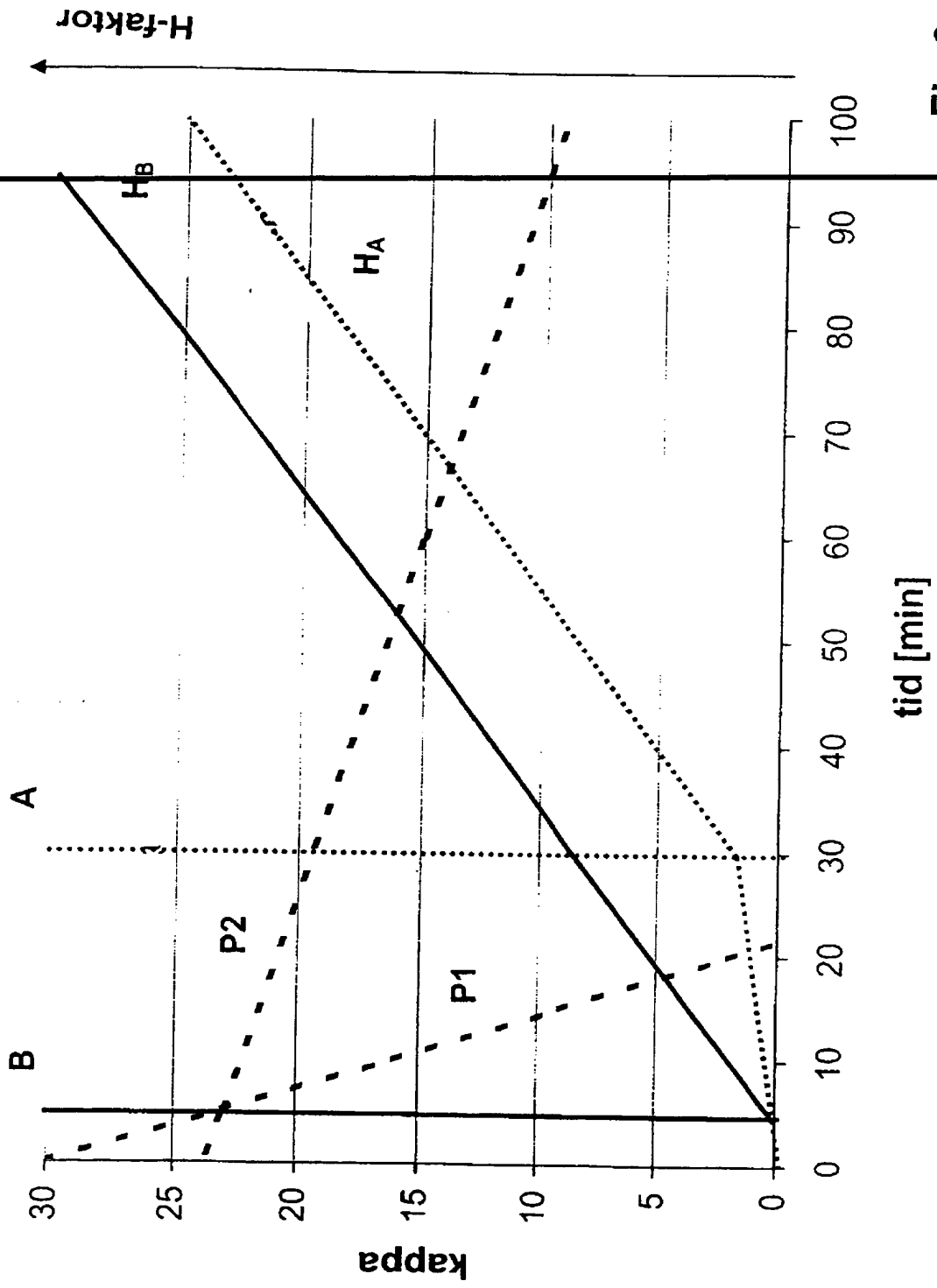


Fig.2

